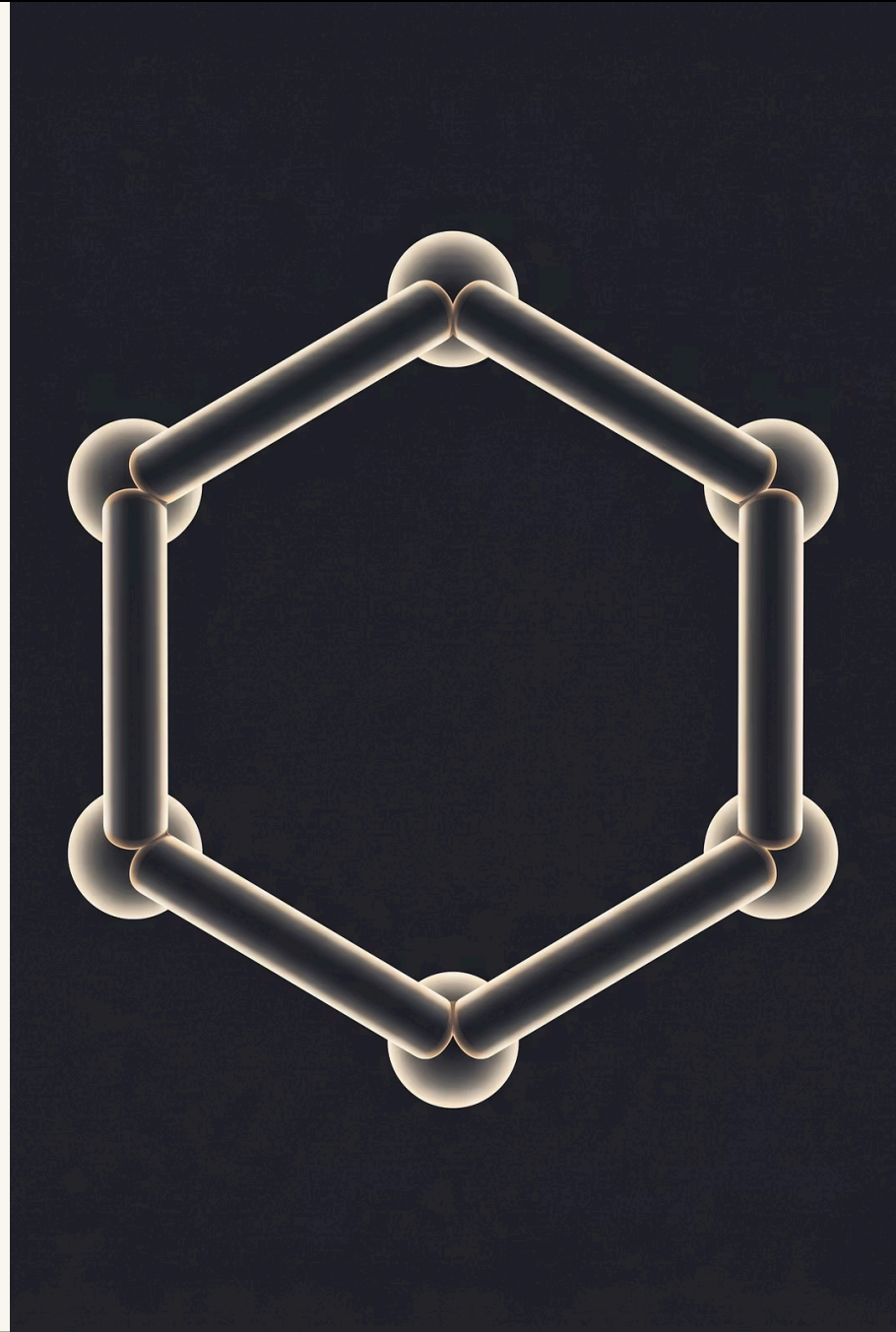
Sikloalkanların Yapısal Mimarisi ve Halka Gerginliği

Ders Sunumu

Teradigma



Karbonun Fıratı: Tetravalans ve sp^3 Hibritleşmesi

Karbon atomu, dört adet kovalent bağ yapabilme yeteneğiyle donatılmış özel bir elementtir.

→ sp^3 Hibrit Orbitalleri

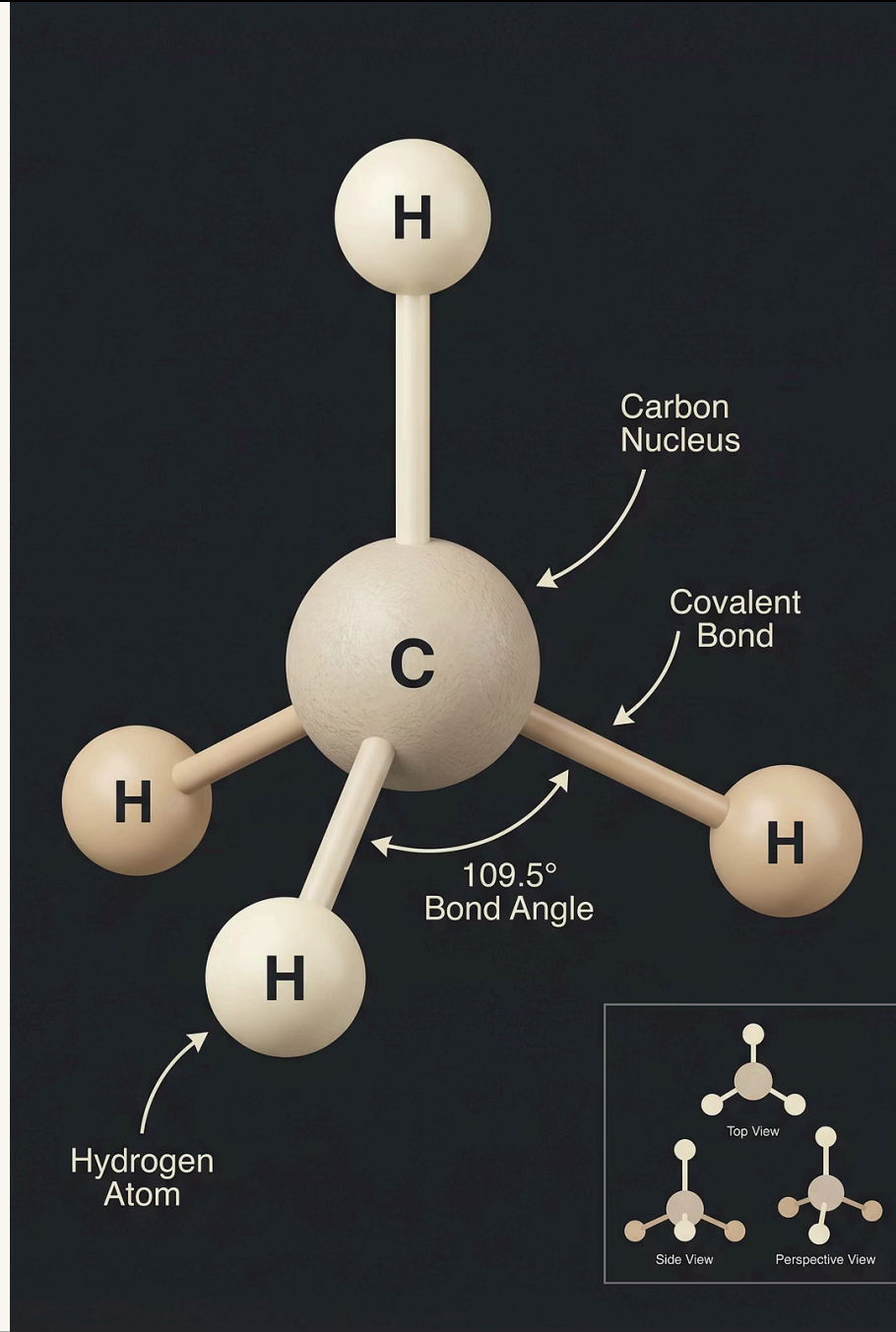
Bağ yaparken bir 's' ve üç 'p' orbitali birleşerek dört özdeş **sp^3 hibrit orbitali** oluşturur.

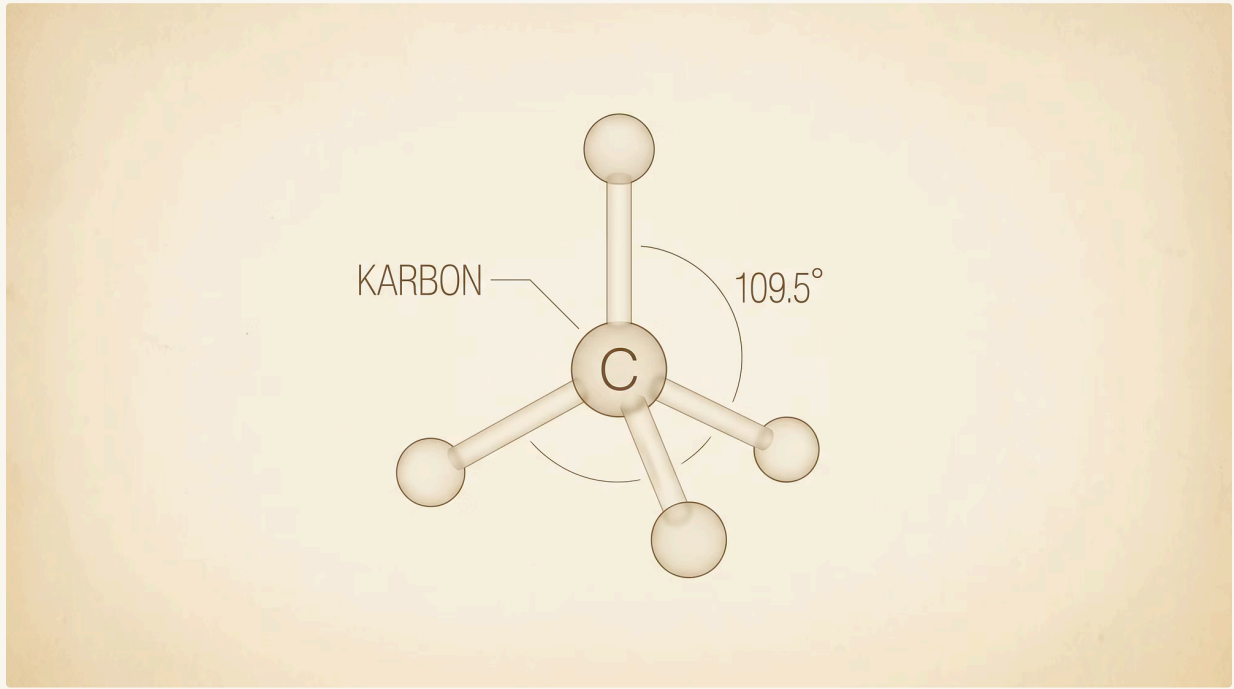
→ Elektron İtmesi

Negatif yüklü elektron çiftleri birbirini iterek uzayda mümkün olan en uzak konuma geçer.

→ Tetrahedral Geometri

Sonuç: **Düzgün Dörtyüzlü (Tetrahedral)** geometri oluşur.





109.5° — Maddenin Altın Açısı

Tetrahedral geometride, merkezi karbon atomundan çıkan herhangi iki bağ arasındaki açı **109.5°**′dir.

Bu açı, karbonun fıtratına işlenmiş bir sabittir; metan gazından insan vücudundaki yağ moleküllerine kadar her yerde bu ölçü korunur.

> Peki ya karbon atomları bir araya gelip kapalı bir halka oluşturmaya zorlandığında ne olur? Geometrinin matematiksel kuralları ile karbonun bu fıtri açısı çatışır — işte sikloalkanların hikâyesi burada başlar.

Sikloalkanlar: Kapalı Halkalar

Karbon atomlarının birbirine eklemlenerek kapalı bir döngü oluşturduğu yapılardır.

Genel Formül

CnH2n — her halka için geçerli temel kimyasal formül

Siklopropan (3C)

En küçük halka; üç karbon atomu

Siklobutan (4C)

Dört karbon; kelebek konformasyonu

Siklopentan (5C)

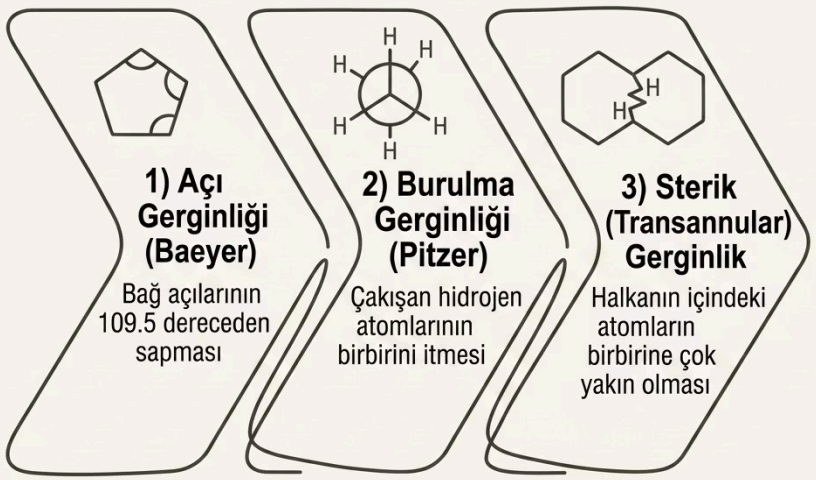
Beş karbon; zarf konformasyonu

Siklohekzan (6C)

Altı karbon; mükemmel sandalye formu

Halka Gerginliği Nedir?

Bir sikloalkandaki karbon atomunun bağ açısı 109.5°'den ne kadar saparsa, o kadar fazla enerji sisteme zorla yüklenir. Bu sıkışmış enerjiye **Halka Gerginliği (Ring Strain)** denir.



Açı Gerginliği (Baeyer Gerginliği)

Bağ açılarının 109.5°'den sapması sonucu oluşan enerji birikimi.

Burulma Gerginliği (Pitzer Gerginliği)

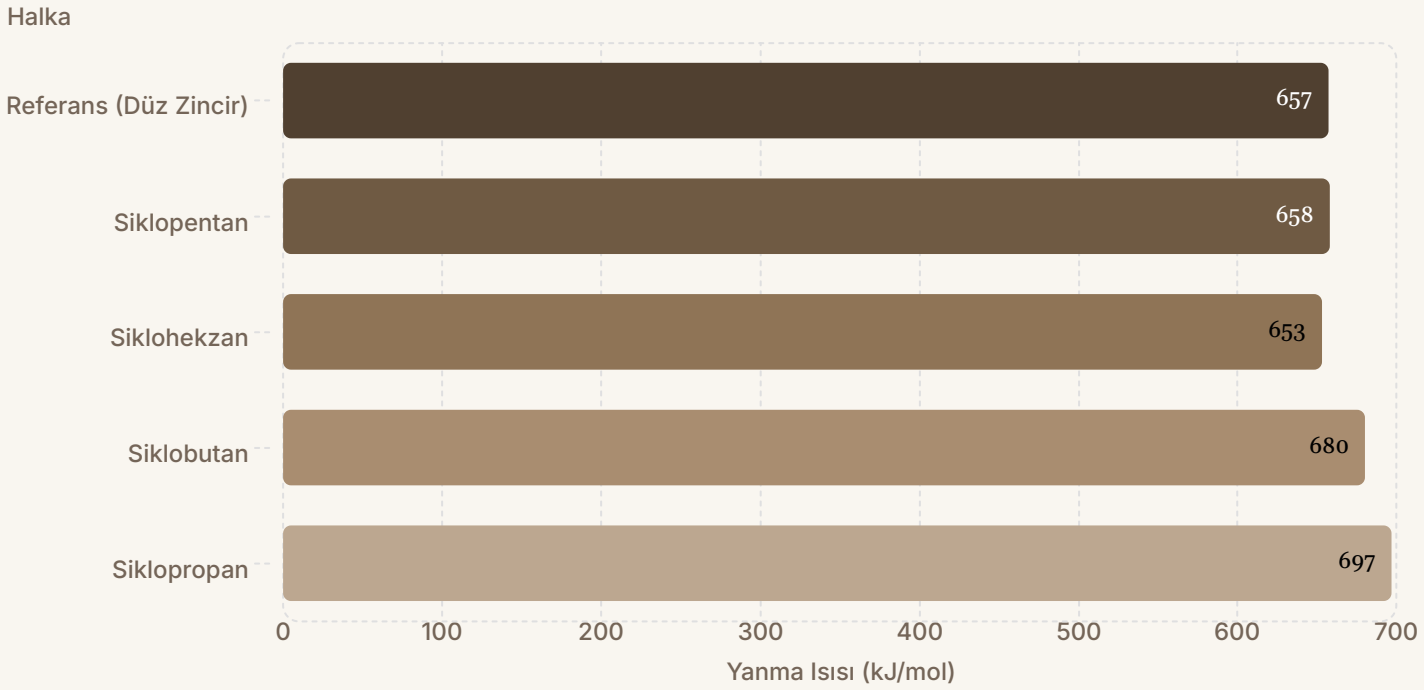
Komşu hidrojen atomlarının tam çakışık (eclipsed) konumda birbirini itmesi.

Sterik (Transannular) Gerginlik

Halka içindeki atomların birbirine fiziksel olarak çok yaklaşması.

Yanma Isısı: Gerginliğin Ölçüsü

Düz zincirli alkanlarda her CH_2 grubunun yanma ısısı **657.4 kJ/mol** civarındadır — bu, 109.5°'lik açının korunduğu referans değerdir. Bir sikloalkanda her CH_2 grubunun yanma ısısı bu değerden ne kadar yüksekse, o halka o kadar gergindir:

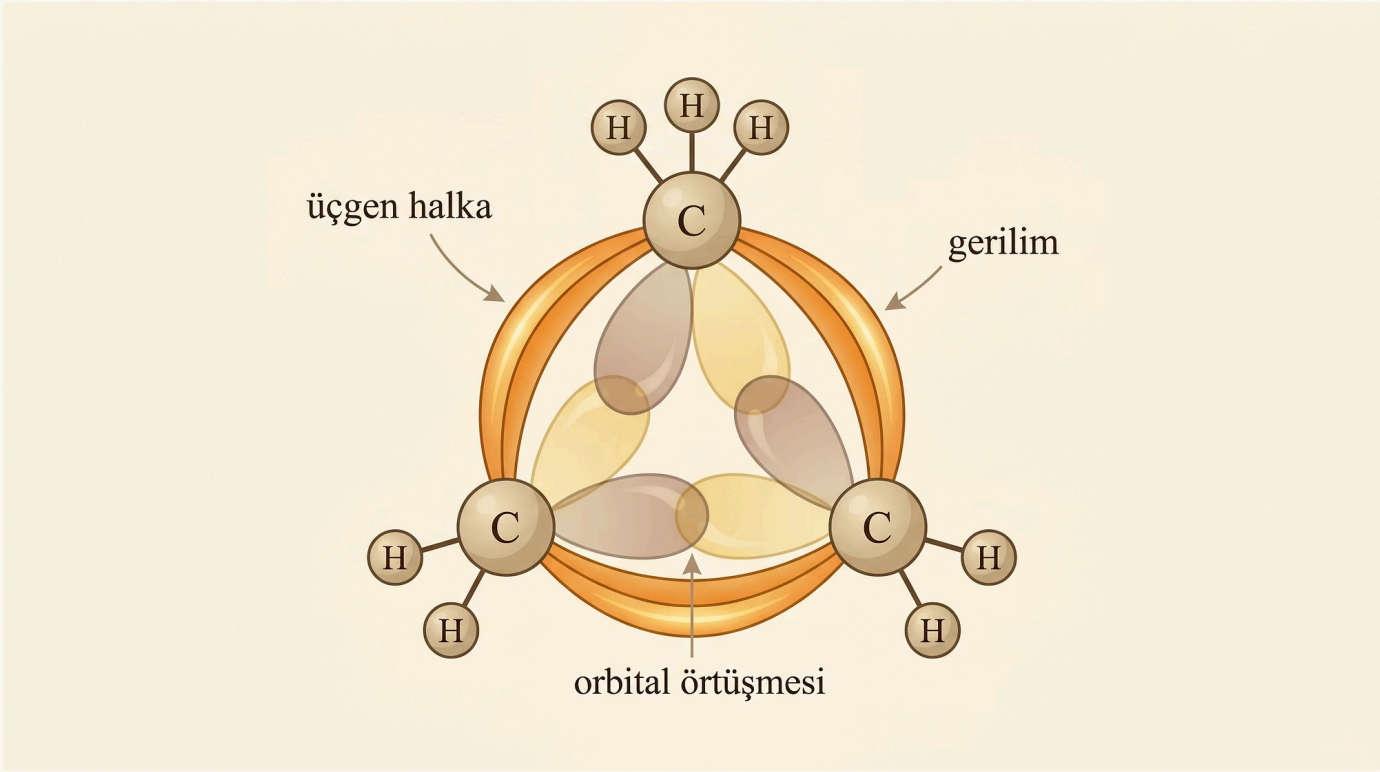


Siklopropan
697.0 kJ/mol → Çok Gergin

Siklobutan
680.3 kJ/mol → Gergin

Siklopentan
658.2 kJ/mol → Neredeyse Kararlı

Siklohekzan
653.3 kJ/mol → Mükemmel Kararlılık



Siklopropan: Bükülen Bağlar

Üç nokta her zaman bir düzlem oluşturduğundan, siklopropan düzlemsel olmak zorundadır.

1 Muazzam Açı Gerginliği

Eşkenar üçgenin iç açısı 60°'dir; karbon ise 109.5° ister — bu yaklaşık 50°'lik fark muazzam bir **Açı Gerginliği** yaratır.

2 "Muz Bağları" (Banana Bonds)

Orbitallar tam "kafa kafaya" örtüşemez; bağlar dışa doğru kavis çizer → **"Muz Bağları"** oluşur.

3 Tam Çakışık Konformasyon

Altı hidrojen atomu kaçış yolu olmaksızın tam çakışık (eclipsed) konumda kalmak zorundadır.

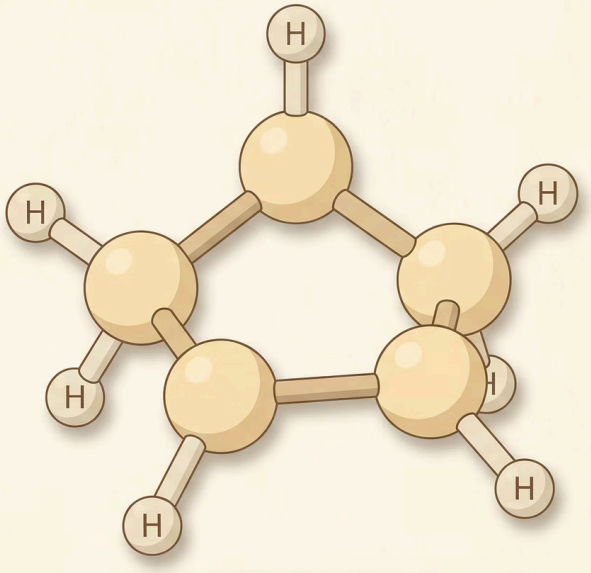
Siklopropan: Yay Gibi Kurulu

Muz bağları, tam örtüşemediği için normal C—C bağlarından daha zayıf ve kırılmaya daha yatkındır.

Bu iki gerginlik türü — açı ve burulma — siklopropanı adeta kurulmuş bir yay haline getirir.

> Sonuç: Siklopropan, kimyasal tepkimelerde doymuş bir alkan gibi değil, bir alken (çift bağ) gibi davranır; halka, en ufak bir etkide açılarak gerginliğini boşaltır.

Siklobutan: Kelebek Etkisi



BÜKÜLMÜŞ SİKLO BUTAN

Eğer düzlemsel bir kare olsaydı, bağ açıları 90° ve tüm hidrojenler çakışık olurdu.

Molekül bu iki gerginliği en aza indirecek şekilde tasarlanmış bir mekanizmayla çalışır: karbon atomlarından biri düzlemin dışına çıkar.

Bükülmüş (Puckered/Kelebek) Konformasyon

Bu konformasyon, bağ açısını yaklaşık 88°'ye düşürür.

Gerginlik Dengesi

Açı gerginliği artsa da, hidrojenlerin tam örtüşmesi engellenerek burulma gerginliği azalır.

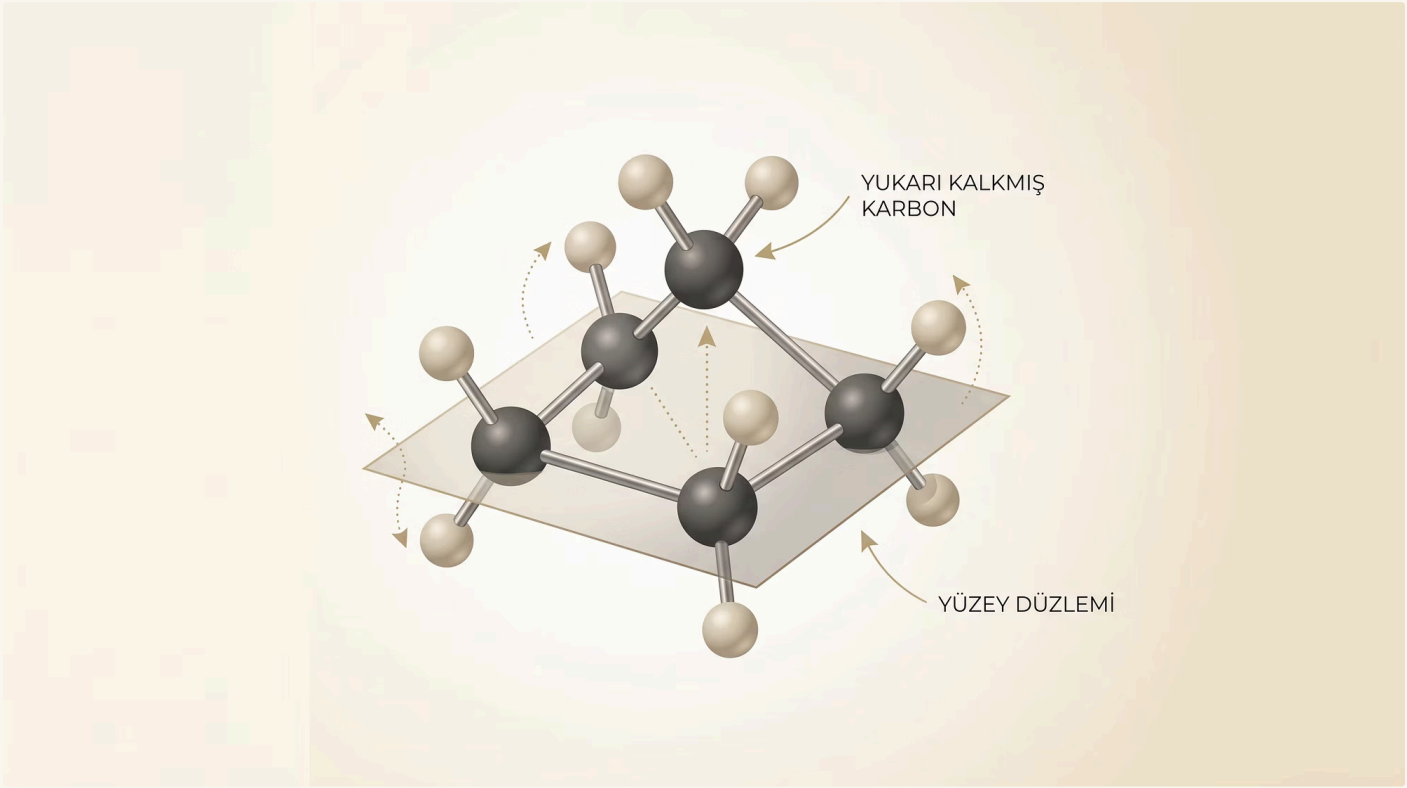
Enerji Optimizasyonu

Molekül, iki olumsuz arasından toplamda daha düşük enerjili olanı seçer.

Siklopentan: Zarf Konformasyonu

Düzgün beşgenin iç açısı 108°'dir — karbonun 109.5°'sine çok yakın. Bu nedenle 19. yüzyılda Baeyer, siklopentanın en kararlı halka olacağını öngörmüştü.

Ancak düzlemsel beşgende 10 hidrojenin tamamı çakışık olurdu; dolayısıyla siklopentan düzlemsel kalamaz.



Zarf (Envelope) Konformasyonu

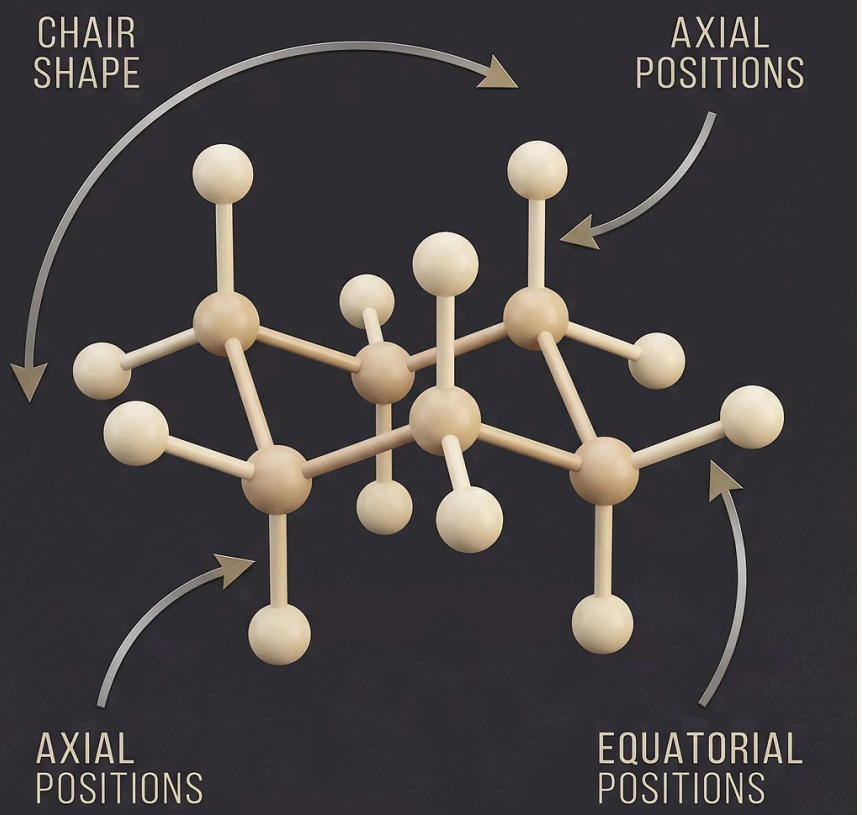
Bir köşenin yukarı kalktığı konformasyon alınır.

Dinamik Dalgalanma

Bu köşe sabit değildir; sürekli değişerek molekül dalgalanır.

Kararlılık Sıralaması

Siklohekzan, yine de daha kararlıdır.



Siklohekzan: Sandalye Konformasyonu

Kağıt üzerindeki düzlemsel altıgenin açısı 120°'dir ve bu 109.5°'den uzaktır. Ancak siklohekzan düzlemsel değildir.

Siklohekzan, uzayda bükülerek **Sandalye (Chair)** konformasyonunu alır:

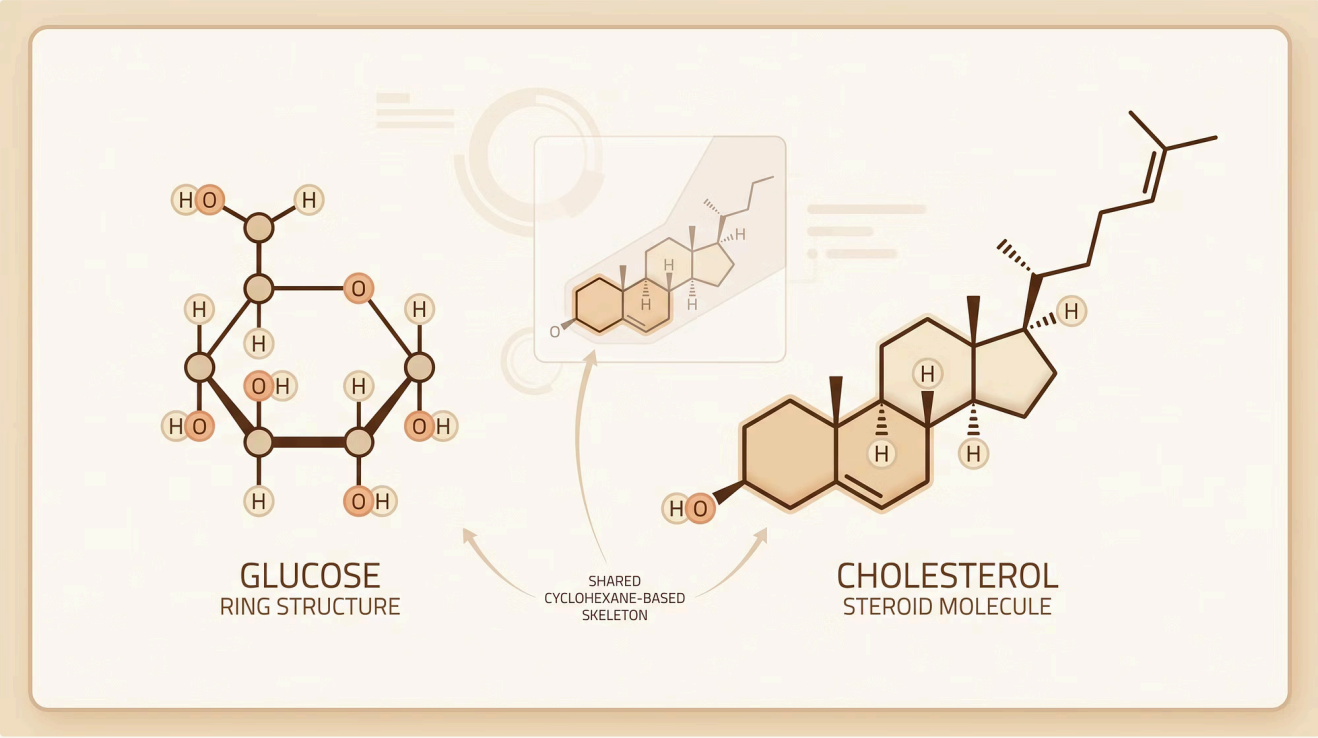
Bağ Açıları: 111.4°

C—C—C bağ açıları 111.4° olur → açı gerginliği neredeyse sıfır

Çapraz (Staggered) Konum

Tüm C—H bağları komşu atomlara göre çapraz konuma gelir → burulma gerginliği neredeyse sıfır

Siklohekzan: Neden Mükemmel?



Sandalye konformasyonu, hem açı hem burulma gerginliğini aynı anda sıfıra yakın tutabilen tek geometrik çözümdür.

Bu yüzden siklohekzan iskeleti, biyolojik moleküllerin yapı taşı olarak seçilmiştir:

> Aynı hammaddeden — karbon ve hidrojen — nasıl bu denli farklı biyolojik görevler üstlenen yapılar elde edildiğini düşündüğünüzde, geometrinin maddeye biçilen bir "sanat" olduğu görülür.

Şekerler

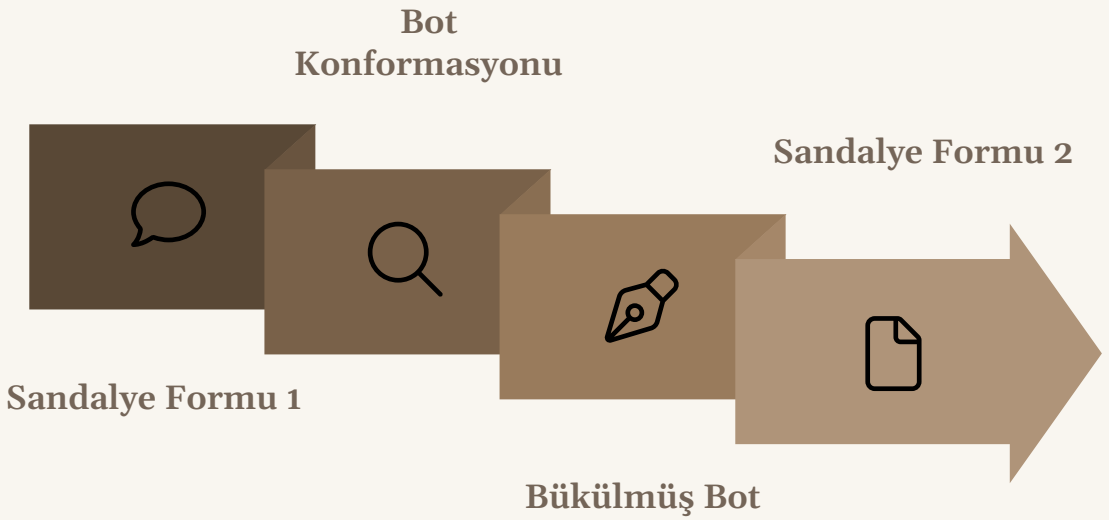
Glikoz halka formu siklohekzan iskeletini kullanır.

Steroidler

Kolesterol, testosteron, kortizol — hepsi siklohekzan temelli.

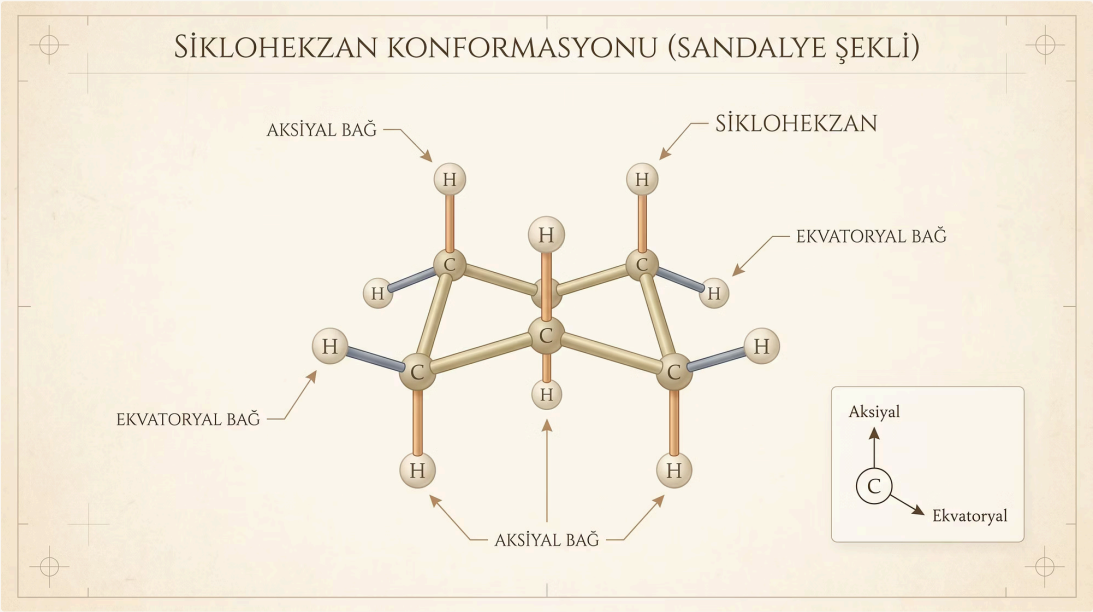
Halka Taklası (Ring Flip)

Siklohekzan, oda sıcaklığında saniyede binlerce kez bir sandalye formundan diğerine geçer.



Bu geçiş sırasında molekül, yüksek enerjili ara formlara girer. **Bot (Boat) Konformasyonu**'nda iki uç aynı yöne bakar; "bayrak direği" hidrojenler çarpışır, taban hidrojenler çakışır — bu form kararsızdır. Bükülmüş Bot ve Yarım Sandalye ara geçiş formlarıdır. Molekül, bu yüksek enerjili formlardan hemen kararlı sandalye formuna geri döner.

Aksiyel ve Ekvatoryal Bağlar



Sandalye formunda siklohekzanın C—H ve C—C bağları iki farklı konumda yer alır:

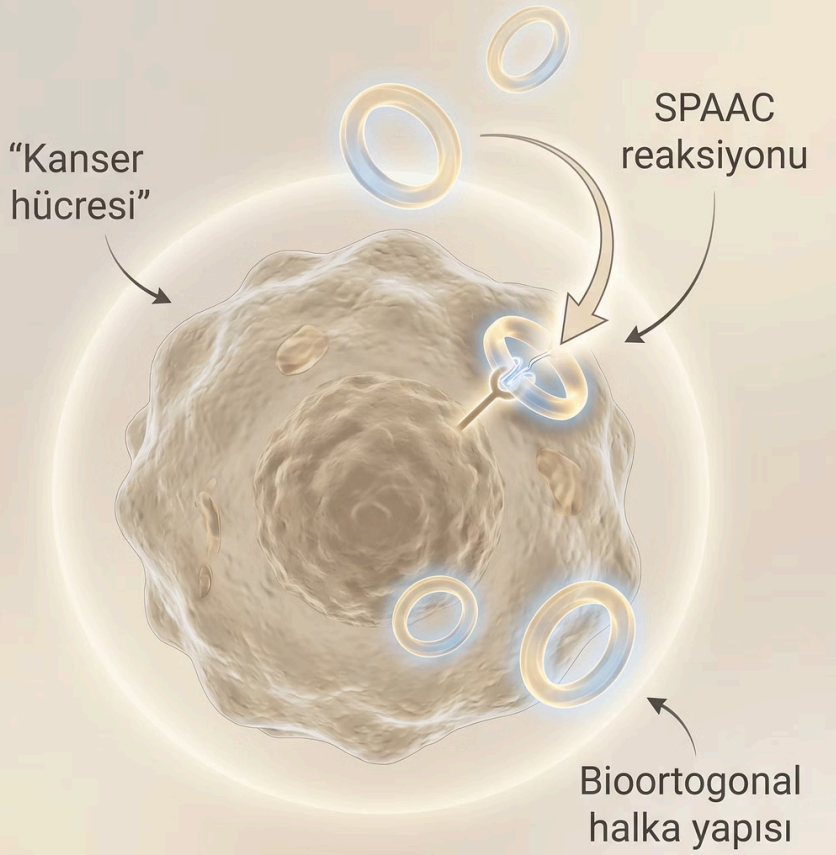
Aksiyel (Axial) Bağlar

Halka düzlemine dik, yukarı–aşağı yönelen bağlar. Büyük gruplar aksiyel konumda diğer atomlarla çarpışır.

Ekvatoryal (Equatorial) Bağlar

Halka düzlemine yakın paralel, yana uzanan bağlar. Büyük gruplar bu konumu tercih eder.

⚠ **1,3-Diaksiyel Etkileşim:** Büyük gruplar aksiyel konumda diğer atomlarla çarpışır; bu yüzden büyük grupların ekvatoryal konuma getirildiği sandalye formu tercih edilir.



Gerginlik Bir Kusur mu?

İlk bakışta gerginlik, molekülü kararsızlaştıran bir olumsuzluk gibi görünür. Oysa bu enerji, belirli görevler için sisteme yüklenmiş bir potansiyeldir.

SPAAC — Biyoortogonal Kimya (2022 Nobel)

Siklooktine (8C) zorla bir üçlü bağ yerleştirildi → **18 kcal/mol gerginlik** yüklendi.

Hedefli Tepkime

Bu gergin molekül, vücut içinde hedef kanser hücresine ulaştığında hiçbir dış enerji veya zehirli katalizör gerekmeden hızla tepkimeye girdi.

Gerginliğin Değeri

Molekül "gergin" olmasaydı bu hayat kurtarıcı tepkime gerçekleşemezdi.

Fail ve Kanun: Atomlar "İster" mi?

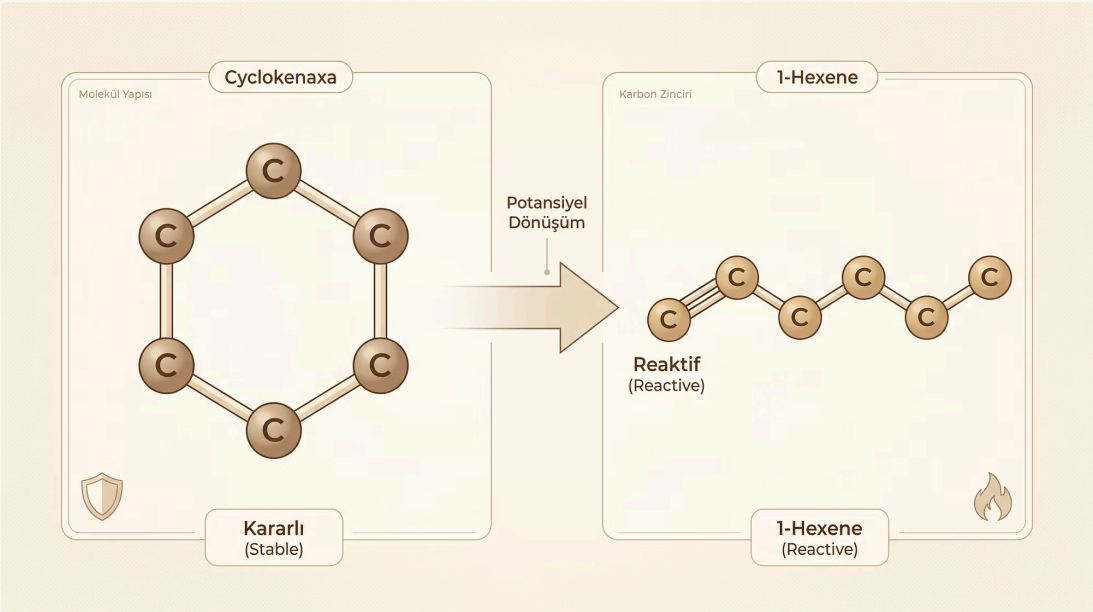
Ders kitaplarında "atom oktetini tamamlamak ister", "molekül kararlı olmayı tercih eder" gibi ifadeler pedagojik kolaylık için kullanılır; ancak bunlar bilimsel bir hakikat değildir.

Şuursuz atomların geleceği öngörüp plan yapması mümkün değildir.

> Siklohekzanın sandalye formunu alması onun tercihi değildir; evrensel fizik yasaları tarafından o geometriye sevk edilmesidir. Madde, bu kanunlara tam bir teslimiyetle uyar — tıpkı suyun aşağı akması gibi.

Hammadde Aynı, Sanat Farklı

C_6H_{12} formülünü paylaşan iki molekülü düşünelim: Siklohekzan ve 1-Hekzen. Atom sayısı ve türü birebir aynıdır. Yalnızca diziliş — geometri — farklıdır.



Siklohekzan

Tepkisiz ve kararlı bir çözücü — sandalye konformasyonunun mükemmel geometrisi sayesinde.

1-Hekzen

Reaktif, patlayıcı nitelikte — aynı atomlar, farklı diziliş.

Bu durum şunu ortaya koyar: Maddenin özellikleri atomların kendisinden değil, onlara verilen şekilden kaynaklanır. İş, tuğlada değil; tuğlaların düzenlenme sanatındadır.

Özet: Geometrinin Dili

Halka	Temel Gerginlik	Kararlılık
Siklopropan	Açı + Burulma (çok yüksek)	Çok düşük
Siklobutan	Açı + Burulma (yüksek)	Düşük
Siklopentan	Burulma (düşük, zarf ile)	Orta
Siklohekzan	~Sıfır (sandalye ile)	Mükemmel

109.5°'lik Hassas Açı

Karbonun fıtratına işlenmiş bu sabit, tüm organik kimyanın temel taşıdır.

Siklohekzanın Kusursuz Sandalyesi

Her adımda maddeye işlenmiş ince bir ölçü ve nizam görülmektedir.

Halka Gerginliği: Depolanmış Potansiyel

Halka gerginliği bir kusur değil; amaca matuf, depolanmış bir potansiyel enerjinin ifadesidir.